

На основании полученных данных мы сделали выводы о том, что расход связующего не влияет на такие показатели как: плотность, объемное разбухание и водопоглощение. Данные параметры зависят от времени сушки листов шпона после пропитки связующим.

Также стоит отметить, что с увеличением времени сушки листов шпона, после их пропитки связующим увеличиваются такие показатели как объемное разбухание, водопоглощение и когезионное разрушение. Это связано с тем, что с увеличением времени сушки реакция между эпоксидной смолой и отвердителем проходит глубже.

Библиографический список

1. Пат. CN106633493(A). Китайская Народная Республика, заявл. 10.05.2017.
2. Пат. CN106967351(A). Китайская Народная Республика, заявл. 21.07.2017.
3. Tyman J.H. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources // *Lipids*. – 1978. – V.13. – № 8. – P. 525–532.

УДК 678

И. В. Тычинкин, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих
(I. V. Tychinkin, O. F. Shishlov, V. V. Glukhikh)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Yekaterinburg)

ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РЕЗОЛЬНОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ (INFLUENCE OF LIGNIN ON THE REACTIVITY OF RESOLUTION PHENOLFORMALDEHYDE RESIN)

В статье рассмотрено влияние лигнина на реакционную способность фенолформальдегидной смолы. Для определения кинетических характеристик отверждения смолы, модифицированной лигнином, по сравнению со стандартной фенолформальдегидной смолой использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

The paper considers the effect of lignin on the reactivity of phenol-formaldehyde resin. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the kinetic characteristics of curing a resin modified with lignin in comparison with a standard phenol-formaldehyde resin.

Введение

Лигнин – один из основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы [1]. Лигнин является второй [2] по величине природной биомассой после целлюлозы, и его можно найти в наземных растениях на Земле. Он состоит из 20–30 % клеточных стенок древесных растений, образуя матрикс, окружая целлюлозу и гемицеллюлозу, он обеспечивает прочность и защиту растения. Лигнин – это трехмерная макромолекула с высокой степенью сшивки, связанная в основном двумя типами связей: конденсированными и эфирными. Эфирная связь [2] является доминирующей связью среди трех типов замещенных фенолов, включая конифериловый, синапиловый и п-кумариловый спирты с образованием огромного количества функциональных групп. Химическая структура лигнина зависит не только от природы растительного сырья, но и от метода выделения. В эксперименте использовали гидролизный лигнин [3], который представлен в виде аморфного порошкообразного вещества, имеющего специфический запах светлокремового или же темно-коричневого цвета, плотность которого составляет 1,20–1,45 г/см³. Молекулярная масса составляет от 5000 до 10000.

Лигнинсодержащие продукты используются в основном для модификации синтетических смол в соответствии с принципами «зеленой химии» с целью уменьшить выделения мономеров формальдегида и фенола, а также чтобы повысить физико-механические свойства изделий и удешевить готовую продукцию [1].

Методы и материалы

Для того чтобы оценить реакционную способность смолы, была выбрана резольная фенолформальдегидная смола, которая используется в производстве вспененных композиционных материалов.

Основные характеристики резольной фенолформальдегидной смолы представлены в таблице.

Показатели резольной фенолформальдегидной смолы

Наименование	Показатель
Условная вязкость при 25 °С, сПз	10000
Массовая доля щелочи, %	0,55
Массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), %	81,3
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,2
Массовая доля свободного фенола, %	1,8
Кислотность, pH	6,9 – 7,0

Для изучения влияния лигнина на резольную фенолформальдегидную смолу отбирали навеску смолы в количестве 2 г и в нее вводили порошкообразный крафт – лигнин в количестве 10 масс. ч. от общей навески смо-

лы. Полученную смесь перемешивали в ступке до полной однородности компонентов.

Для проведения исследования кинетики отверждения фенолформальдегидных смол был использован дифференциально-сканирующий калориметр DSC 823e/700 производства компании Mettler Toledo [4].

Измерения тепловых потоков были проведены с использованием закрытых стальных 120 мкл тиглей на анализаторе DSC (ДСК измерения), которые способны выдерживать давление паров до 2 МПа. Скорости нагрева составлял 5, 10 и 20 °С/мин. соответственно. Динамические ДСК измерения были проведены в диапазоне температур от 100 до 200 °С. Масса одной навески образца смолы была 3–5 мг.

Обработка результатов была проведена с использованием метода безмодельной кинетики (МФК) по Вязовкину при помощи программного обеспечения STAReSW 9.01 [4].

В ходе эксперимента для резольной фенолформальдегидной смолы с добавлением лигнина и без него при трех скоростях нагрева в диапазоне температур 100–200 °С были получены кривые ДСК, которые имели явные различия при достижении одинаковой степени превращения $\alpha = 90\%$. Полученные данные представлены на рис. 1 и 2.

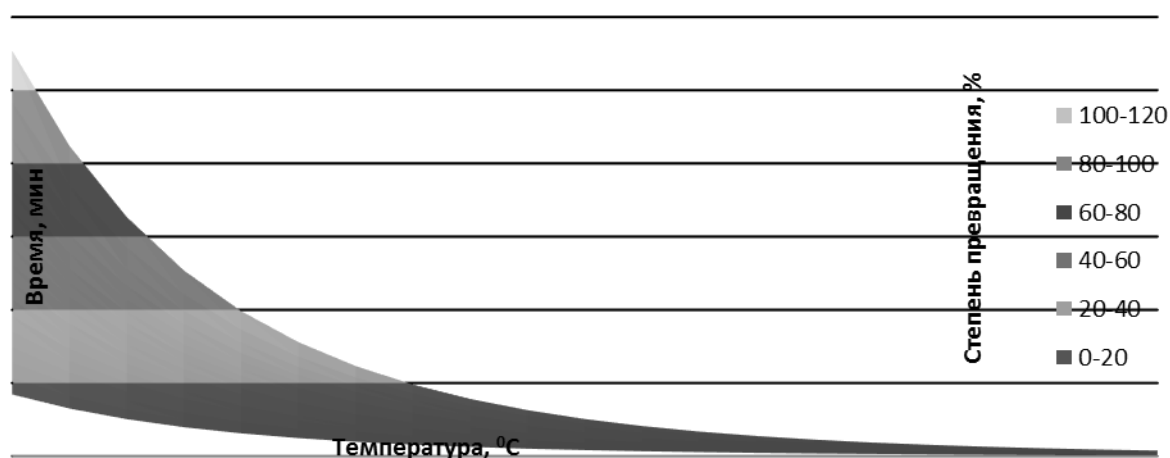


Рис. 1. Поверхность зависимости времени протекания реакции отверждения стандартной фенолформальдегидной смолы от температуры и степени превращения α

Резольная фенолформальдегидная смола на начальных этапах быстрее достигает определенной степени отверждения, чем смола, модифицированная лигнином.

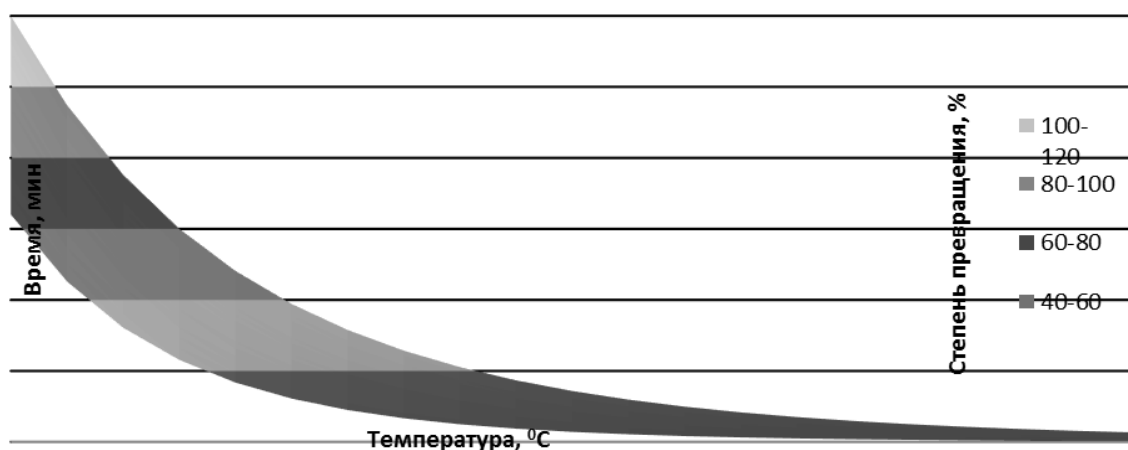


Рис. 2. Поверхность зависимости времени протекания реакции поликонденсации стандартной фенолформальдегидной смолы с 10 масс.ч. лигнина от температуры и степени превращения α

Введение лигнина в смолу значительно замедляет ее время отверждения, что вероятнее всего повлияет на процесс производства и качество готовых изделий из данной смолы. Еще одним отличием является энергия активации полученных смол, результаты которых представлены на рис. 3.

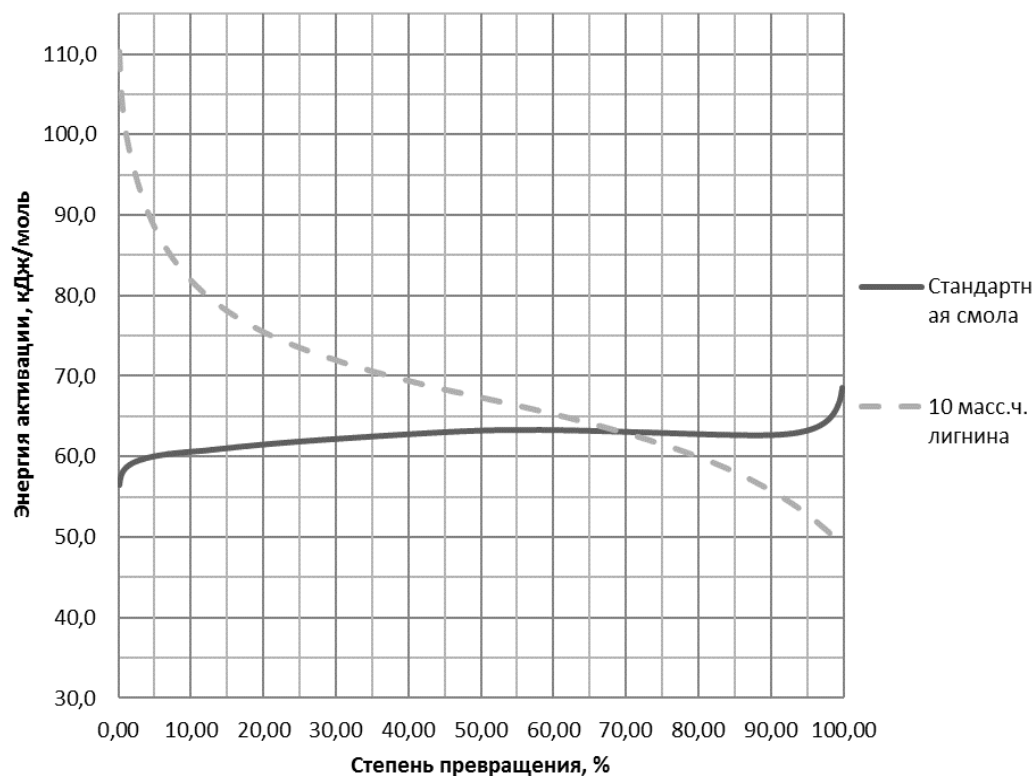


Рис. 3. Зависимость энергии активации реакции отверждения резольных фенолформальдегидных смол с лигнином и без от степени превращения α

Полученные данные свидетельствуют о том, что лигнин способен существенно повлиять на время отверждения фенолформальдегидной смолы. Чтобы избежать подобного эффекта, вероятнее всего необходимо дополнительно с лигнином вводить в смолу ускорители или же вводить лигнин непосредственно на стадии синтеза смолы.

Заключение

1. Изучена формальная кинетика процессов отверждения, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), жидкой резольной фенолформальдегидной смолы с добавлением лигнина и без него.

2. Установлено, что введение лигнина в количестве 10 масс.ч. замедляет реакцию поликонденсации резольной фенолформальдегидной смолы.

Библиографический список

1. Raj A., Devendra L., Sukumaran R. Comparative evaluation of laccase mediated oxidized and unoxidized lignin of sugarcane bagasse for the synthesis of lignin-based formaldehyde resin // J. Industrial Crops and Products. – 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop. – 2020. – 112385. – Pp. 1–9.

2. Yang W., Rallini M., Natali M. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: A comparative study// J. Materials & Design. – 2019. DOI: 10.1016/j.matdes. – 2018. – 11.032. – Pp. 55–63.

3. Шкуро А. Е., Кривоногов П. С. Исследование возможности получения древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином = Wood-polymer composites with the hydrolysis lignin // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности : мат. VI Всерос. отраслевой науч.-практ. конф. «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности», 23-24 марта 2018 г. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2018. – С. 73–78.

4. Шишлов О. Ф., Баулина Н. С., Глухих В. В. Лигнинсодержащие фенолкарданолформальдегидные смолы для фанеры и древесностружечных плит// Деревообрабатывающая промышленность. – 2019. – № 4. – С. 40–45.